

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09293498 A**

(43) Date of publication of application: **11.11.97**

(51) Int. Cl.  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/62**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **08106763**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(22) Date of filing: **26.04.96**

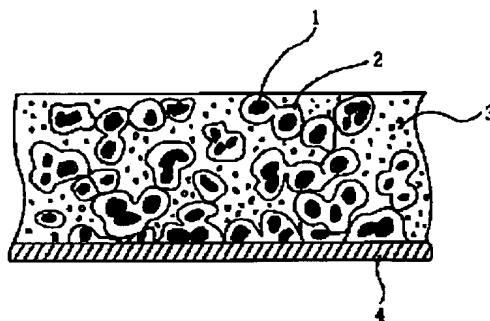
(72) Inventor: **ITO TSUKANE**

**(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION  
BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method capable of closely, strongly binding active material slurry containing carbon particles as a negative active material to a non-opening pore metal core body, and a negative electrode for a lithium ion battery with high current collecting efficiency formed in this binding method.

**SOLUTION:** A negative electrode for a lithium ion battery has carbon particles 1 capable of intercalating/deintercalating lithium and/or doping/undoping lithium, a non-open pore metal core body 4, and a binder for binding the carbon particles 1 to the non-open pore metal core body 4. The binder consists of at least a first paste material 2 covering the surface of the carbon particle 1 and a second paste material 3 for covering the carbon particle 1 covered with the first paste material 2.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-293498

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/04			4/04 A
	4/62			4/62 Z
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-106763

(22)出願日 平成8年(1996)4月26日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 伊藤 東

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

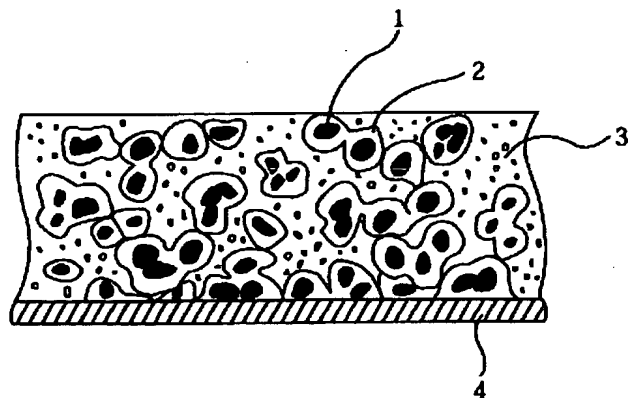
(74)代理人 弁理士 大前 要

(54)【発明の名称】 リチウムイオン電池用負極及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 負極活物質としての炭素粒子を含む活物質スラリーを、無開孔金属芯体に親密かつ強固に結着し得る方法、及びそのように結着された集電効率のよいリチウムイオン電池用負極を提供する。

【解決手段】 リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素粒子と、無開孔金属芯体と、前記炭素粒子を無開孔金属芯体に結着する結着剤とを有してなるリチウムイオン電池用負極において、前記結着剤が、少なくとも、炭素粒子表面を被覆する第1の糊料と、第1の糊料で被覆された前記炭素粒子を被覆する第2の糊料とで組成されることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素粒子と、無開孔金属芯体と、前記炭素粒子を無開孔金属芯体に結着する結着剤と、を有してなるリチウムイオン電池用負極において、

前記結着剤が、炭素粒子を被覆する第一の糊料と、第1の糊料で被覆された前記炭素粒子を更に被覆する第2の糊料とで組成されたことを特徴とするリチウムイオン電池用負極。

【請求項2】 前記第1の糊料が非極性溶媒に溶解するものであり、前記第2の糊料が極性溶媒に溶解するものであるか、又は前記第1の糊料が極性溶媒に溶解するものであり、前記第2の糊料が非極性溶媒に溶解するものであることを特徴とする、請求項1記載のリチウムイオン電池用負極。

【請求項3】 非極性溶媒が、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンよりなる群から1種以上選択されるものであり、極性溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、アルコール、ケトン、水よりなる群から1種以上選択されるものであることを特徴とする、請求項2記載のリチウムイオン電池用負極。

【請求項4】 前記炭素粒子が黒鉛であることを特徴とする、請求項1、2又は3記載のリチウムイオン電池用負極。

【請求項5】 リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素粒子と、無開孔金属芯体と、前記炭素粒子を無開孔金属芯体に結着する少なくとも第1の糊料と第2の糊料とで組成される結着剤とを有してなるリチウムイオン電池用負極の製造方法であって、炭素粒子と、第1の糊料を溶解した第1糊料溶液とを混練し、炭素粒子表面に第1糊料を付着させた第1糊料炭素粒子塊状体を作製する第一工程と、前記第1糊料炭素粒子塊状体と、第2の糊料を溶解した第2糊料溶液とを混練して、芯体塗布用の活物質スラリーを作製する第二工程と、前記活物質スラリーを、無開孔金属芯体に塗布し結着させる第三工程と、を備えるリチウムイオン電池用負極の製造方法。

【請求項6】 第2糊料溶液の粘度を、第1糊料溶液の粘度よりも低く調製することを特徴とする、請求項5記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法。

【請求項7】 第1糊料溶液の溶媒として非極性溶媒を用い、第2糊料溶液として極性溶媒を用いるか、又は第1糊料溶液の溶媒として極性溶媒を用い、第2糊料溶液として非極性溶媒を用いることを特徴とする、請求項5又は6記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法。

【請求項8】 前記非極性溶媒が、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンよりなる群

から1種以上選択されるものであり、前記極性溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、アルコール、ケトン、水よりなる群から1種以上選択されるものであることを特徴とする、請求項7記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法。

【請求項9】 前記炭素粒子として黒鉛を用いることを特徴とする、請求項5、6、7又は8記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池用の負極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】非水電解液を用いるリチウムイオン電池は、高電圧・高エネルギー密度であり、また自己放電が少ないという特徴を有する。その一方、電解質のイオン伝導速度が小さいため、十分な電流密度が得られにくく、重負荷特性が悪いという欠点がある。このため、リチウムイオン電池においては、この欠点を補うべく、薄く比面積の大きい正負電極を接近させて対抗配置する手段が採用されている。

【0003】このようなリチウムイオン電池に使用される負極は、炭素材料と結着剤とからなる活物質スラリーを導電性芯体（金属箔など）に塗布し結着させる方法（以下、スラリーコーティング法という）で製造されているが、スラリーコーティング法においては、結着強度を高めるため、多数の孔を設けた開孔芯体を用いるのが一般的である。この理由は、開孔芯体を用いた場合には開孔を介して芯体の表裏両面の活物質層が連結されるので、活物質層を芯体に強固に結着でき、またこの開孔がイオンの表裏両面への移動を可能にするので、イオン伝導の点で有利だからである。

【0004】ところが、リチウムイオン電池では、前述の如く、電池性能を高めるために極薄の芯体（10～20μm）を使用する必要があるが、極薄の芯体（金属箔）に多数の開孔を設けた場合、芯体の強度が脆弱になり取扱性（電極の生産性）が悪くなる。よって、取扱性・生産性の面から開孔芯体を用い難い。また、正負両極の間でリチウムイオンを出し入れすることにより電気を取り出すリチウムイオン電池においては、開孔芯体を用いるのが妥当でない独自の理由が存在する。

【0005】すなわち、正負両極の間で効率かつ円滑にリチウムイオンを出し入れするためには、セパレータを介して直接相対向（最短距離における対向）する正負活物質の容量が好適にバランスしている必要があり、相対向する正負活物質容量に過不足があると、正極から放出されたリチウムイオンが対向する負極の活物質に十分吸収されない。このリチウムイオンは金属リチウム（デンドライト）として析出し、内部短絡等の原因となる。しかして、電極芯体が開孔を有するものである場合、当然

に開孔内にも活物質が充填されているので、電極の厚み方向の活物質量は、非開孔部分（孔がない部分）よりも開孔部分の方が多い。また、開孔部分では正極から放出されたリチウムイオンが、開孔を介して反対側の負極活物質にまで入り込む。つまり、開孔部分と非開孔部分とにおいて、正負活物質容量のバランスが不連続的に変動し、開孔が正負活物質量のバランスを壊す原因になるので、開孔芯体を使用するのは妥当でない。

【0006】更に、無開孔芯体に従来のスラリーコーティング法を適用した場合、下記のような問題がある。

【0007】すなわち、無開孔芯体に対しスラリーコーティング法を適用した場合、芯体近傍の活物質スラリーは、片側が無開孔芯体により外気と遮断され、これと反対側も一定の厚みの活物質スラリー（溶液層）で覆われているので、芯体近傍の活物質スラリーは、直接外気に触れることができない状態にある。よって、芯体近傍の活物質スラリーは、芯体から遠い表層の乾燥に伴う表層側への拡散移動により徐々に乾燥されることになるが、この溶媒の拡散移動に付随し結着剤成分も表層側に移動する。このため、最も結着力を必要とする芯体／活物質層界面の結着剤濃度が低下し、結着剤をあまり必要としない表層面の結着剤濃度が高まる。つまり、従来のスラリーコーティング法を無開孔芯体に適用した場合には、乾燥過程で芯体／活物質層界面に薄く、表層に濃いという結着剤の偏在化現象が生じるので、孔を介した連結力がないことに加え、結着剤の偏在化により一層密着性、結着性が弱いものとなる。

【0008】他方、無開孔芯体を用いた場合における結着剤の偏在化という問題を解消するために、スラリーコーティング法の改良法が種々提案されている。例えば、特開昭62-160656号公報や特開平3-225750号公報では、予め活物質を含む活物質シートを作っておき、これを導電性接着剤で金属箔集電体に接着させる技術が提案されている。

【0009】また、特開平4-82156号公報では、テフロンシート上で外側（シート面より離れる方向）にバインダーリッチ面が形成されるようにして、活物質シートを作製し、このバインダーリッチ面を集電体側に当接させて圧着することにより、活物質と集電体との結着強度を高める技術が提案されている。

【0010】しかしながら、これらの技術は下記①～④の問題点を有しており、極薄のリチウムイオン電池用負極における諸問題を解消でき難い。

【0011】①リチウムイオン電池の性能を高めるためには、上記したように電極の厚みを薄くし、正負電極の対向面積を大きくする必要がある。しかし、極薄の活物質シートのみを作製するのは容易ではなく、また仮に作製できたとしても、極薄の活物質シートは脆弱で取扱性が悪い。よって、技術的及び生産性の面から、この技術はリチウムイオン電池用負極に妥当しない。

【0012】②また、芯体近傍の結着剤濃度を過度に高めた場合、芯体（集電体）／活物質層界面の電気抵抗の上昇を招き、集電効率が低下するという問題がある。

【0013】③更に、予め活物質シートを作製し、これを芯体に結着する方法は、2段階の工程（以下、2段階法という）を必要とするので、活物質スラリーを直接芯体に塗布・乾燥して結着する方法（スラリーコーティング法）に比べ、生産性が悪い。

【0014】④更にまた、活物質シートをベースから剥がすためには、活物質シートを十分に乾燥させる必要があるが、この場合、芯体に圧着しても親密で強固な結着が得られ難くなる。特に、劈開性や自己滑沢性を有する黒鉛を負極活物質とする場合においては、加圧によって新たな表面（劈開面）が出現するので、十分な結着が得られない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のスラリーコーティング法および2段階法における上記問題点を解消することを目的とするものであり、炭素粒子からなる活物質スラリーを親密かつ強固に無開孔金属芯体に結着し得る方法、及びそのように結着された集電効率、サイクル特性に優れたリチウムイオン電池用負極を提供しようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者は、スラリーコーティング法について種々な検討を加えた結果、炭素粒子（活物質）を第1の糊料と第2の糊料で順次被覆する手法により、上記目的が達成できることを見出し、以下の構成の本発明を完成させた。

【0017】すなわち、請求項1記載の発明は、リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素粒子と、無開孔金属芯体と、前記炭素粒子を無開孔金属芯体に結着する結着剤と、を有してなるリチウムイオン電池用負極において、前記結着剤が、炭素粒子を被覆する第1の糊料と、第1の糊料で被覆された前記炭素粒子を更に被覆する第2の糊料とで組成されたことを特徴とする。

【0018】請求項2記載の発明は、請求項1記載のリチウムイオン電池用負極において、前記第1の糊料が非極性溶媒に溶解するものであり、前記第2の糊料が極性溶媒に溶解するものであるか、又は前記第1の糊料が極性溶媒に溶解するものであり、前記第2の糊料が非極性溶媒に溶解するものであることを特徴とする。

【0019】請求項3記載の発明は、請求項2記載のリチウムイオン電池用負極において、非極性溶媒が、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンよりなる群から1種以上選択されるものであり、極性溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、アルコール、ケトン、水よりなる群から1種以上選択されるものであることを特徴とする。

【0020】請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載のリチウムイオン電池用負極において、前記炭素粒子が、黒鉛であることを特徴とする。

【0021】請求項5記載の本発明製造方法は、リチウムをインターカレート・デインターカレートまたは／およびドーブ・脱ドーブする炭素粒子と、無開孔金属芯体と、前記炭素粒子を無開孔金属芯体に結着する少なくとも第1の糊料と第2の糊料とで組成される結着剤とを有してなるリチウムイオン電池用負極の製造方法であって、炭素粒子と、第1の糊料を溶解した第1糊料溶液とを混練し、炭素粒子表面に第1糊料を付着させた第1糊料炭素粒子塊状体を作製する第一工程と、前記第1糊料炭素粒子塊状体と、第2の糊料を溶解した第2糊料溶液とを混練して、芯体塗布用の活物質スラリーを作製する第二工程と、前記活物質スラリーを、無開孔金属芯体に塗布し結着させる第三工程と、を備えることを特徴とする。

【0022】請求項6記載の本発明製造方法は、請求項5記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法において、第2糊料溶液の粘度を、第1糊料溶液の粘度よりも低く調製することを特徴とする。

【0023】請求項7記載の本発明製造方法は、請求項5又は6記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法において、第1糊料溶液の溶媒として非極性溶媒を用い、第2糊料溶液として極性溶媒を用いるか、又は第1糊料溶液の溶媒として極性溶媒を用い、第2糊料溶液として非極性溶媒を用いることを特徴とする。

【0024】請求項8記載の本発明製造方法は、請求項7記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法において、前記非極性溶媒が、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンよりなる群から1種以上選択されるものであり、前記極性溶媒が、*N*-メチル-2-ピロリドン、アルコール、ケトン、水よりなる群から1種以上選択されるものであることを特徴とする。

【0025】請求項9記載の本発明製造方法は、請求項5、6、7又は8記載のリチウムイオン電池用負極の製造方法において、前記炭素粒子として黒鉛を用いることを特徴とする。

【0026】上記構成の本発明では、炭素粒子表面を被覆する第一の糊料と、第1の糊料で被覆された前記炭素粒子を更に被覆する第2の糊料とで炭素粒子相互および炭素粒子からなる活物質層を芯体に結着させた構成を採用している。この構成であると、スラリーコーティング法における結着剤の拡散移動に起因して発生する芯体／活物質層界面における結着力不足が解消でき、炭素粒子相互および炭素粒子と芯体が均一かつ強力に結着された負極が得られる。そして、本発明の作用効果は、劈開性や自己滑沢性を有する黒鉛において顕著に発揮される。以下、本発明の内容を本発明製造方法を中心にして説明

する。

【0027】本発明製造方法では、炭素粒子を高粘度の第1糊料溶液と混練するが、この混練により炭素粒子の表面を第1の糊料で被覆したもの（第1糊料炭素粒子塊状体）を得られる。次いで、この第1糊料炭素粒子塊状体を前者より低粘度の第2糊料溶液と混練することにより、第1の糊料で被覆された前記塊状体の表面を第2の糊料で取り囲ませることができる。前記したように、活物質スラリー中の結着剤は、乾燥過程における溶媒の移動に伴い、ある程度溶媒の移動方向に移動するが、このような2層の糊料層で構成された活物質スラリーであると、異なる物性を有する糊料層（極性溶媒に溶ける糊料層と非極性溶媒に溶ける糊料層）が相互に他方の糊料の移動を抑制するように作用するので、結着剤（糊料）の偏在化が起こり難い。また、仮により粘度の小さい第2糊料溶液の糊料が溶媒の移動に伴って移動したとしても、炭素粒子表面近傍に存在する第1の糊料が芯体との結着に寄与するので、芯体／活物質層界面の密着性が悪くなるという問題が解消できる。

【0028】更に、本発明製造方法は、1度の塗布・乾燥で負極を作製できる。したがって、活物質層の作製と芯体に対する接着とを分け、2段階の工程で負極を作製する前記方法（2段階法）に比較し生産性がよいと共に、極薄電極の製造に適するという利点を有する。

【0029】図1に本発明にかかるリチウムイオン電池用負極の断面模式図（片面のみ）を示す。図1に示すように、本発明負極では、炭素粒子（1）を第1の糊料（2）が取り囲み、更にその周囲を第2の糊料（3）が取り囲んだ状態が形成されている。そして、無開孔芯体（4）近傍では、炭素粒子（1）を直接取り囲んだ第1の糊料（2）が炭素粒子と芯体との結着に寄与している。なお、本明細書においては、「被覆」を「付着」を含む意味で使用してある。付着であっても、本発明の目的がある程度達成できるからである。よって、「炭素粒子を被覆する」とは、必ずしも炭素粒子が完全に包みこまれた状態を意味するものではない。

【0030】

【実施の形態】各構成要素の説明を通じて、本発明の実施の形態を明らかにする。

【0031】本発明における結着剤は、第1の糊料を非極性溶媒に溶解するものとし、第2の糊料を極性溶媒に溶解するものとするか、又は第1の糊料を極性溶媒に溶解するものとし、第2の糊料を非極性溶媒に溶解するものとして組成するのがよい。また、前記第1糊料溶液は、より粘性の強い糊料を用いるか、或いは溶媒の使用量を少なくすることにより、第2糊料溶液よりも高粘度とした糊料溶液を用いるのがよい。更に、糊料溶液の調製に際しては、互いに相溶性がない溶媒を使用するのがよい。具体的には、第1糊料溶液の溶媒として非極性溶媒を用い、第2糊料溶液として極性溶媒を用いるか、又

は第1糊料溶液の溶媒として極性溶媒を用い、第2糊料溶液として非極性溶媒を用いるのが好ましい。

【0032】本発明では非極性溶媒に溶解する糊料として、例えばオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ノルマルブチルゴム以外のゴム系樹脂（スチレンプロピレンゴム、ブタジエンゴム等）が使用可能である。このうち、接着強度が強いという点でノルマルブチルゴム以外のゴム系樹脂が好適に使用できる。

【0033】また、極性溶媒に溶解する糊料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが使用でき、このうち、ポリフッ化ビニリデンが化学的安定性が高い点で好ましい。

【0034】他方、上記非極性溶媒として、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンよりなる群から1種以上選択されるものを使用するのがよい。

【0035】また、極性溶媒としては、*N*-メチル-2-ピロリドンなどの窒素化合物、メタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテルなどのエーテル類、アセトンなどのケトン類、酢酸メチルなどのエステル類や水が例示でき、好ましくは*N*-メチル-2-ピロリドン、アルコール、ケトン、水よりなる群から1種以上選択されるものを使用するのがよい。

【0036】更に、好ましい非極性溶媒として、トルエン、キシレンが挙げられ、特に好ましい極性溶媒として、取扱性が良いという点で水が挙げられる。

【0037】なお、前記ケトンとは、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類をいい、一般には、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンが使用され、好ましくは経済性の点からアセトンが使用される。

【0038】また、前記アルコールとは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類をいい、一般には粘性が小さく（又は分子量の小さく）、極性が大きく、かつコストの面からメタノール、エタノールが選択される。

【0039】糊料及び溶媒の組み合わせからなる第1糊料溶液と第2糊料溶液との関係を上記のように構成した場合、溶媒の移動に伴って芯体／活物質層界面近傍の結着剤濃度が低下するというスラリーコーティング法における問題点が一層よく解消できる。なぜなら、第1糊料溶液が、第2糊料溶液よりも高粘度であれば、仮に第2糊料溶液中の糊料が溶媒の移動に伴って電極の表層側に移動する現象が生じたとしても、より高粘度の第1糊料溶液中の糊料は殆ど移動しない。また、炭素粒子表面に付着ないし被覆された第1の糊料が、実質的に炭素粒

子相互の隙間（第2の糊料が移動する隙間）を少なくするように作用するので、第1の糊料の電極表層への移動が抑制されるからである。ここで特に、両糊料および双方の溶媒が互いに相溶性がないものである場合（極性溶媒と非極性溶媒）には、一層効果的に糊料の移動を抑制できる。

【0040】ところで、発明の作用効果は、炭素粒子（負極活物質）として黒鉛を用いた場合において一層顕著に発揮される。その理由は次の通りである。黒鉛は、劈開性や自己滑沢性を有するので、予め黒鉛（活物質）シートを作製し、これを芯体に加圧圧着する前記2段階法を用いた場合、加圧に際し新たな劈開が現れる等のため十分な結着力が得られ難い。然るに、本発明方法であれば、電極の圧延時に新たな劈開面が出現したとしても、劈開面近傍には第1糊料溶液が存在しており、更にその周囲には第2糊料溶液が存在するので、これらの結着剤が新たな劈開面を覆う結果、十分な結着力が得られる。

【0041】このように本発明方法によれば、負極活物質が黒鉛粒子であっても、芯体との好適な密着性が確保され、サイクルの進行による集電効率の低下や活物質の脱落を防止できる。よって、コークスに比較し放電特性に優れるという黒鉛の利点を有効に引き出すことができる。

【0042】なお、本発明では、導電性を有する各種の金属材料からなる無開孔芯体が使用できるが、一般にはリチウムと合金化しにくく、箔化し易いことから、銅箔、ニッケル箔などが使用される。

【0043】また、本発明で使用する炭素粒子（負極活物質）としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ等する所謂難黒鉛化炭素やコークス、又はリチウムイオンをインターカレート・デインターカレートする黒鉛（天然黒鉛、人工黒鉛を問わない）など、リチウムイオン電池用負極に使用される種々の炭素材料が使用可能である。また、これらの炭素粒子の粒子径は特に限定されるものではなく、スラリー性及び塗布性を考慮して、適当に決めることができる。

【0044】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0045】（実施例1）平均粒子径10～30μmの天然黒鉛粉末・100重量部と、熱可塑性炭化水素系ゴム（日本合成ゴム（株）製 DYNARON（商品名））をトルエンに25wt%溶解した第1糊料溶液（6300cps）・25重量部とを、ミキサーで30分間混練して第1糊料炭素粒子塊状体（以下、高粘度塊状体という）を作製した。この高粘度塊状体・100重量部に、第2糊料溶液としてカルボキシメチルセルロースの0.5wt%水溶液（80cps）を200重量部加え、ミキサーで1時間混練して電極塗布用の活物質スラリーを作製し

た。この活物質スラリーの粘度は、1000cpsであった。なお、粘度は、B型粘度計で測定したものである。

【0046】次に前記黒鉛粉末スラリーを、厚さ20μmの銅箔の両面に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で圧延して、電極厚み140μm（各面の活物質層厚み60μm）、5cm×5cmの実施例1にかかるリチウムイオン電池用負極を作製した。

【0047】（実施例2）平均粒子径10～30μmの天然黒鉛粉末・100重量%と、キシレン100重量部に低密度ポリエチレン樹脂（日本石油社製日石スタフレン）を30wt%溶解した第1糊料溶液（3600cps）・25重量部とを、ミキサーで30分間混練して、高粘度塊状体を作製した。この高粘度塊状体・100重量部に、第2糊料溶液としてカルボキシメチルセルロースの0.5wt%メタノール溶液（60cps）・150重量部を加え、ミキサーで1時間混練して電極塗布用の活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーの粘度は、950cpsであった。

【0048】上記活物質スラリーを用い、実施例1と同様にして、実施例2にかかるリチウムイオン電池用負極を作製した。

【0049】（実施例3）平均粒子径10～30μmの天然黒鉛粉末・100重量部と、N-メチル-2ピロリドンにポリビニリデンフロライドを30wt%溶解した第1糊料溶液（4200cps）・20重量部とを、ミキサーで30分間混練して、高粘度塊状体を作製した。この高粘度塊状体・100重量部に、カルボキシメチルセルロースの0.5wt%シクロヘキサン溶液（40cps）を160重量部加え、ミキサーで1時間混練して、電極塗布用の活物質スラリーを作製した。この活物質スラリーの粘度は、930cpsであった。

【0050】上記活物質スラリーを用い、実施例1と同様にして、実施例3にかかるリチウムイオン電池用負極を作製した。

\*【0051】（比較例1）平均粒子径10～30μmの天然黒鉛粉末・100重量部と、N-メチル-2ピロリドンに5wt%ポリビニリデンフロライドを溶解した溶液（45cps）・200重量部とを、ミキサーで1時間混練して電極塗布用の活物質スラリーを作製し、この活物質スラリーを用い実施例1と同様にして、比較例1にかかるリチウムイオン電池用負極を作製した。なお、この活物質スラリーの粘度は、980cpsであった。

【0052】（比較例2）比較例1で作製した黒鉛粉末からなる活物質スラリーを、テフロンシートの上に塗布し、自然乾燥して厚み85μmの塗布層を作製した。この塗布層をテフロンシートから注意深く剥がし、芯体を有さない活物質シートを得た。次いで、この活物質シートの外気と接していた面（テフロンシートに接していた面と反対側の面）を、集電体である銅箔（20μm）の表面に当接させ、その上からローラープレス機で加圧し、活物質シートを銅箔に圧着した。このようにして、活物質層の厚みが約60μm、縦横サイズが実施例1と同様の比較例2（2段階法）にかかるリチウムイオン電池用負極を作製した。

【0053】なお、この負極は、前記特開平4-82156号公報の技術に基づいて作製したものである。

【0054】（結着性の評価）5cm×5cmの負極試験片の中央部に10mm×10mmの切り込み領域を設定し、鋭利なカッターナイフで縦横に1mm間隔に切り込みを入れ、100個の基盤目を作った。この切り込み領域全面に文房具用のセロテープを張りつけ、指先でよく押さえた後、セロテープを剥がした。そして、活物質層が剥離しなかった基盤目の数を数えた。また、活物質層が剥離しなかった基盤目に対応する箇所のセロテープの汚れ具合（黒鉛粒子の付着程度）を肉眼観察した。

【0055】その結果を、表1に示す。

【0056】

【表1】

負極の種類	活物質層が残存していた基盤目数	残存基盤目箇所のセロテープの汚れ
実施例1	97/100	殆どなし
実施例2	77/100	殆どなし
実施例3	67/100	殆どなし
比較例1	18/100	殆どなし
比較例2	47/100	著しい汚れあり

【0057】表1から明らかな如く、芯体に対する活物質層の結着力の強さは、実施例1>実施例2>実施例3

※>比較例2>>比較例1の順であった。この結果から、  
※50 本発明にかかる負極（実施例1～3）の活物質層は、比

較負極に比べ格段に強力に芯体に結合されていることが確認された。

【0058】なお、本発明負極において、実施例1>実施例2>実施例3となったのは、第1の糊料の結着力の差、及び第1糊料溶液と第2糊料溶液の溶媒同志の相溶性の差に起因するものと考えられる。

【0059】また、表1において、比較例1より比較例2の方が、芯体に対する結着力が強いにもかかわらず、比較例1より比較例2の方がテープ汚れが大きいのは、比較例2では、結着剤濃度の高い面が芯体に当接し、前記面より結着剤濃度の低い面が表層面（テープを張り付けた面）となっているからであり、表層の炭素粒子相互（黒鉛粒子相互）の結着力が不十分と考えられる。したがって、このような比較例2負極を用いてリチウムイオン電池を構成した場合には、充放電サイクルの進行に伴って電極表層から活物質が脱落する恐れがある。

【0060】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明製造方法は、無開孔金属芯体と活物質層とからなる極薄のリチウムイオン電池用負極に好適に適用でき、無開孔芯体と

\* 活物質層との結合性、密着性を格段に向上させることができる。したがって、本発明によれば、集電効率に優れ、長期サイクルによっても活物質の脱落や集電効率の低下の少ない負極を安価に提供できるという効果が得られる。

【0061】そして、このような本発明の効果は、黒鉛粒子を活物質とするリチウムイオン電池用負極において一層顕著に発揮される。よって、黒鉛を活物質とするリチウムイオン電池用負極に本発明を適用した場合、放電特性が優れるという黒鉛の利点を十分に発揮し得る高性能なリチウムイオン電池を提供できる。

【0062】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる負極を説明するための断面模式図（片面）である。

【符号の説明】

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | 炭素粒子    |
| 2 | 第1の糊料層  |
| 3 | 第2の糊料層  |
| 4 | 無開孔金属芯体 |

【図1】

